Projektowanie materiałów do nowych generacji chemicznych źródeł prądu

Wydział SiMR, kierunek IPEiH

I rok II stopnia studiów, semestr I

Dr inż. Marta Kasprzyk

Superkondensatory: podstawy, budowa i zastosowania

Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Politechnika Warszawska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny

Kondensator w klasycznym rozumieniu

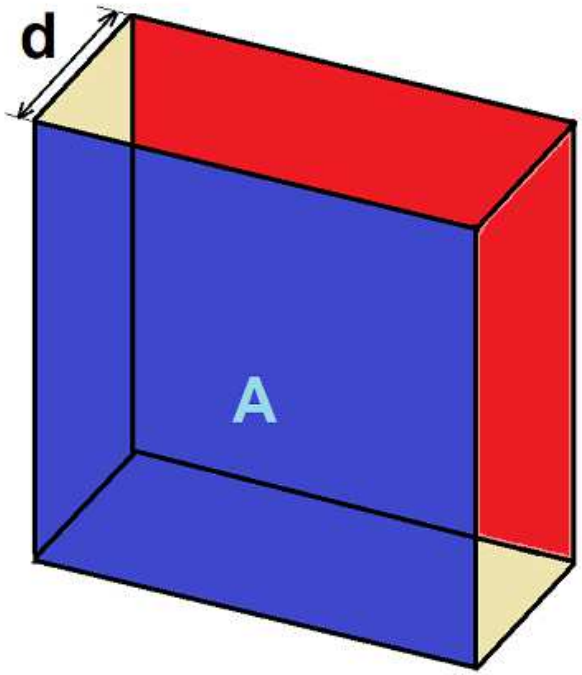
Kondensator jest to urządzenie, które pozwala na gromadzenie ładunku elektrycznego na oddzielnych okładkach (dobrze przewodzących elementach) kondensatora. Okładki są oddzielone od siebie przez dielektryk, który zapobiega ich zwarciu i samorozładowaniu kondensatora.

Pierwszym prototypem kondensatorów była tzw. butelka lejdejska.
W tym przypadku zewnętrzna i wewnętrzna warstwa była pokrywana metalem, natomiast warstwa szkła pomiędzy stanowiła element izolujący obie warstwy.
Eksperymenty z użyciem tego urządzenia były powszechne w początkach nauki o prądzie jak i o podstawach elektrochemii. Na zdjęciu układ czterech butli.

Wikimedia Commons;
CC BY-SA 3.0 Ellywa

Pojemność kondensatora płaskiego

W najprostszym ujęciu kondensator można przedstawić w następujący sposób:



Pojemność kondensatora *C* w tym przypadku można wyrazić, jako:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot A}{d}$$

Gdzie:

ε_0 – przenikalność elektryczna próżni;

ε_r – względna przenikalność elektryczna;

A – powierzchnia przekroju, powierzchnia okładek;

d – odległość między okładkami.

Kondensatory klasyczne

Klasyczne kondensatory mają zwykle pojemności rzędu mikro-, piko- lub nano- Faradów.

Superkondensatory potrafią osiągać pojemności znacznie większe od tradycyjnych kondensatorów, rzędu kilkuset-, a nawet kilku tysięcy Faradów. To pokazuje jaka jest różnica w skali pomiędzy nimi, jak również różnica technologiczna.

Superkondensatory - podział

Można wyodrębnić dwie podstawowe grupy superkondensatorów, czyli kondensatorów elektrochemicznych:

- kondensatory z warstwą podwójną;
- pseudo-kondensatory (pseudopojemnościowe), których działanie oparte jest na szybkich reakcjach red-ox;
- istnieją również układy hybrydowe, które łączą powyższe rozwiązania.

Wykorzystanie superkondensatorów

Superkondensatory mogą być wykorzystane we wszystkich układach, które wymagają uwolnienia lub pochłonięcia energii o dużej mocy. Co więcej, sposób jej uwolnienia lub pochłonięcia następuje szybko. Można stąd powiedzieć, że są to idealne układy np. potrzebne w trakcie startu bądź przyspieszania samochodu. Rozładowanie superkondensatora trwa bardzo krótko, stąd te układy często są stosowane jako komplementarne do akumulatorów Li-ion. Połączenie ogniw Li-ion z superkondensatorami pozwala na efektywne wykorzystanie energii w takich układach. Akumulator Li-ion nie byłby w stanie dostarczyć w ułamku sekundy tak wysokich mocy, co superkondensator (nie jest do tego przystosowany).

Wykorzystanie superkondensatorów

We współczesnych pojazdach (nie tylko w pełni elektrycznych, ale także np. w układach pojazdów hybrydowych), wykorzystuje się superkondensatory m.in. do odzysku energii w trakcie procesu hamowania.

Zastosowanie superkondensatorów w pojazdach hybrydowych pozwoliło m.in. na znaczne zmniejszenie masy układu zasilania.

Dodatkową zaletą tych urządzeń jest możliwość wielokrotnego ich ładowania-rozładowania (nawet rzędu kilkuset tysięcy cykli).

Superkondensatory
z warstwą podwójną Helmholtza

Kondensatory z warstwą podwójną

Zasada gromadzenia ładunku polega na tworzeniu warstwy podwójnej Helmholtza na okładkach kondensatora.

Gromadzenie ładunku polega na odwracalnej adsorpcji jonów na powierzchni elektrody. Powierzchnię konstruuje się w taki sposób, by była możliwie rozbudowana (wysoka wartość powierzchni właściwej) w przeliczeniu na gram materiału elektrodowego. Tworząca się przy powierzchni elektrod warstwa podwójna została opisana przez Helmholtza pojemnością kondensatora płaskiego (wzór z slajdu nr 3).

Powstawanie warstwy podwójnej

Gdy elektroda jest naładowana dodatnio, wtedy przy elektrodzie będą gromadziły się aniony. Gdy elektroda jest naładowana ujemnie, to na jej powierzchni adsorbowane są kationy. W przypadku superkondensatorów z warstwą podwójną nie jest obserwowana reakcja red-ox na powierzchni elektrod. Dochodzi jedynie do adsorpcji, dzięki czemu możliwe jest bardzo szybkie skumulowanie lub uwolnienie zgromadzonej energii. Stąd tak ważna jest możliwie duża powierzchnia właściwa elektrod.

Materiały elektrodowe superkondensatory z warstwą podwójną

Większość elektrod jest budowana z materiałów węglowych o bardzo dużej powierzchni właściwej.

Jednym z najważniejszych warunków jest możliwie duże rozdrobnienie i przez to rozwinięcie powierzchni. Stąd badane są materiały typu „nano-”.

Poczynając od nanorurek, przez nanowłókna, do różnego typu innych materiałów nano-porowatych. Stwierdzono jednak, że warunkiem podstawowym jest zapewnienie właściwego dostępu elektrolitu do elektrody.

Dlaczego wielkość porów ma tak ogromne znaczenie?

Jeśli kontakt pomiędzy elektrodą a elektrolitem nie jest prawidłowo zapewniony, to działanie kondensatora będzie zaburzone lub w skrajnym przypadku niemożliwe.

Wielkość porów może wahać się od skali: mikropory (poniżej 2 nm), przez mezopory (2-50 nm), aż do makroporów (powyżej 50 nm).

Prekursorami do materiałów elektrodowych mogą być zarówno materiały pochodzenia naturalnego np. węgiel, sadza, drewno lub nawet łupiny orzechów kokosowych, ale również materiały syntetyczne, jak np. prekursory polimerowe.

Węgliki jako prekursory

TiC (węglik tytanu) lub SiC (węglik krzemu) mogą również być prekursorami do otrzymywania materiałów elektrodowych.

Proces polega na ekstrakcji (np. tytanu) ze struktury węglika za pomocą gazowego halogenku. Taka reakcja w podwyższonej temperaturze przebiega następująco:

$TiC + 2X_2 \rightarrow TiX_4 + C$

Otrzymuje się wówczas węgiel o strukturze bardzo nieuporządkowanej (niekiedy wręcz amorficznej). Wielkość porów może być rzędu nawet 0,6-1,1 nm i jest możliwe dokładne kontrolowanie ich wielkości poprzez kontrolowanie warunków procesu.

Wielkość porów

Odpowiednia wielkość porów (odpowiadająca wielkością promieniowi jonowemu jonu) może powodować gwałtowny wzrost pojemności kondensatora. Są to wielkości na poziomie 0,7-0,8 nm (często różne dla anionu i kationu).

Wynika to z tego, że jon jest pozbawiany otoczki solwatacyjnej podczas ładowania kondensatora. Wówczas jony są wstanie dotrzeć do obszarów, które „z otoczką” solwatacyjną byłyby niedostępne. Jon z otoczką solwatacyjną może mieć nieco powyżej 1 nm. Stąd istotne jest odpowiednie dopasowanie wielkości porów do stosowanego elektrolitu.

Elektrolit

Elektrolity do superkondensatorów mogą być zarówno organiczne, jak i wodne. W przypadku układów wodnych, ich działanie będzie ograniczone z uwagi na mniejsze okno stabilności napięciowej (ograniczony zakres stabilności wody).

Często jako rozpuszczalnika używa się: acetonitrylu (AN), węglanu propylenu (PC) lub mieszanin węglanów np. mieszanina 1:1 węglanu etylenu i węglanu dimetylu (EC:DMC).

Elektrolit

Mogą być stosowane zarówno różne sole np. $LiBF_4$, $LiClO_4$, jak i kwasy np. H_2SO_4, H_3PO_4.

Jednym z nowych podejść jest stosowanie cieczy jonowych np. EMI^+TFSI^-. Wówczas omijany jest problem istnienia rozpuszczalnika. W przypadku wspomnianej cieczy jonowej okazało się, że optymalna średnica dla obydwu jonów to 0,7 nm, co bardzo ułatwia proces produkcji elektrod (nie trzeba przygotowywać dwóch materiałów o różnych parametrach wielkości porów). Zastosowanie cieczy jonowej powoduje również znaczne zwiększenie bezpieczeństwa użytkowania, szczególnie w wyższych temperaturach.

Separator

Ma za zadanie mechanicznie oddzielać elektrody i zapobiegać zwarciu. Zwykle można stosować materiały polimerowe, czy też separatory ceramiczne, bądź szklane zwykle w formie różnego rodzaju np. włóknin lub membran.

Powinien być też możliwie cienki, by nie zwiększać znacząco odległości między elektrodami.

Superkondensatory pseudopojemnościowe (wykorzystujące reakcję red-ox)

Sposób działania

Ten typ superkondensatorów wykorzystuje szybkie, odwracalne reakcje red-ox, które zachodzą na powierzchni materiału aktywnego elektrod.

Z powodu wymogu następowania reakcji red-ox, pojemność tych superkondensatorów nie zawsze jest stabilna i może ulegać zmianie w czasie kolejnych cykli ładowania-rozładowania.

Jako materiał elektrod często są wykorzystywane tlenki metali np. RuO_2, Fe_3O_4, MnO_2 a także niektóre polimery przewodzące elektronowo.

Reakcje red-ox - przykłady

$RuO_2 + n\,H^+ + ne^- \leftrightarrow RuO_{2-n}(OH)_n$

gdzie $n \in \langle 0;2 \rangle$

Należy zauważyć, że wartościowość rutenu w tej reakcji ulega zmianie z +IV do +II.

Z racji ceny często badane są tańsze tlenki:

$MnO_2 + xK^+ + yH^+ + (x+y)e^- \leftrightarrow MnOOK_xH_y$

Wówczas obserwuje się również zmianę stopnia utlenienia metalu przejściowego oraz dodatkowo powierzchniową adsorpcję kationów np. K^+ lub Na^+ pochodzących z elektrolitu.

Przykłady polimerów

Wśród polimerów przewodzących elektronowo, na których może dochodzić do reakcji red-ox należy wymienić m.in.:

- polianilinę (PANI),
- polipirol,
- politiofen,
- oraz ich pochodne.

Pojemności superkondensatorów pseudopojemnościowych

Wykazują znacznie wyższe wartości pojemności w stosunku do superkondensatorów wykorzystujących powstawanie warstwy podwójnej (nawet powyżej 1000 F/g).

Wadą jest jednak krótszy czas życia (przynajmniej o rząd wielkości) a także nieco mniejsze gęstości maksymalnego uzyskiwalnego prądu.

Superkondensatory hybrydowe

Superkondensatory hybrydowe

Są połączeniem dwóch przedstawionych poprzednio typów superkondensatorów.

Dzieje się tak poprzez zastosowanie jednej elektrody z systemu do superkondensatora z warstwą podwójną (materiału węglowego z możliwością interkalacji jonów Li^+) oraz drugą elektrodą z superkondensatora pseudopojemnościowego, w której będzie następowała reakcja red-ox.

Superkondensatory hybrydowe

Jedną z zalet jest m.in. fakt, że ten typ superkondensatorów ulega bardzo wolno samorozładowaniu (liczone w miesiącach). Pozostałe typy superkondensatorów ulegają szybszemu samorozładowaniu, które można liczyć w tygodniach.

Superkondensatory hybrydowe

Niekiedy problemem okazuje się wzrost gęstości magazynowanej energii, co zwykle odbywa się kosztem cyklowalności systemu.

Budowa tych superkondensatorów jest jedynie nieco zbliżona do budowy ogniw Li-ion i stąd wywodzi się ich koncepcja.

W układach hybrydowych możliwe jest stosowanie układów wodnych.

Do zobaczenia za tydzień!

Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Politechnika Warszawska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny